



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 B01J 27/053</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/09727</p> <p>(43) 国際公開日 1998年3月12日(12.03.98)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03092</p> <p>(22) 国際出願日 1997年9月3日(03.09.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/254010</td> <td>1996年9月5日(05.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/295866</td> <td>1996年10月18日(18.10.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/82842</td> <td>1997年4月1日(01.04.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松沢憲治(MATSUZAWA, Kenji)[JP/JP] 〒335 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小松秀岳, 外(KOMATSU, Hideoka et al.) 〒107 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo, (JP)</p>		特願平8/254010	1996年9月5日(05.09.96)	JP	特願平8/295866	1996年10月18日(18.10.96)	JP	特願平9/82842	1997年4月1日(01.04.97)	JP	<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/254010	1996年9月5日(05.09.96)	JP									
特願平8/295866	1996年10月18日(18.10.96)	JP									
特願平9/82842	1997年4月1日(01.04.97)	JP									
<p>(54)Title: SOLID ACID CATALYST AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 固体酸触媒およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A molded solid acid catalyst which is used in an isomerization reaction of hydrocarbons and the like, has high activity and excellent strength, and is easy to handle, and a process of preparing the same. This catalyst comprises a carrier comprising <u>tetragonal zirconia</u> and alumina and, supported thereon, a <u>sulfuric acid</u> component and optionally a group 8-10 metal component, wherein the specific <u>surface</u> area of the catalyst is not less than 150 m²/g. The catalyst can be prepared by kneading an aluminum hydroxide, a zirconium hydroxide and a compound containing a sulfuric acid component together, molding the mixture, firing the molding at a temperature capable of providing a tetragonal zirconia, and optionally further supporting a group 8-10 metal component and conducting firing at 300 to 700 °C.</p>											

(57) 要約

この発明は、炭化水素の異性化反応等に使用される高活性で強度にも優れ取り扱いが容易な成形された固体酸触媒及びその製造法に関する。この触媒は正方晶構造のジルコニアとアルミナからなる担体とこれに担持された硫酸分および必要により8～10族金属成分を含むもので、その比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものである。そして、この触媒は、アルミニウム水酸化物、ジルコニウム水酸化物および硫酸分含有化合物を混練、成形し、得られた成形物を正方晶ジルコニアが得られる温度で焼成し、必要によりさらに8～10族金属成分を担持させて300～700℃で焼成して調製することができる。

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	モザンビーク共和国	TG	タンザニア
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン		
		LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

固体酸触媒およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、様々な酸触媒反応に高い活性を有し、取り扱いが容易かつ反応中の触媒の安定性に優れた固体酸触媒及びその製造方法に関する。

背 景 技 術

化学工業においては、アルキル化反応、エステル化反応、異性化反応等の酸触媒を必要とする反応が多数知られている。従来この種の反応には、硫酸、塩化アルミニウム、フッ化水素、リン酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒が使用されている。しかしこれらの酸触媒は金属を腐食させる性質があり、高価な耐食材料の使用あるいは耐食処理を施す必要があった。また通常、反応後の反応物質との分離が困難な上に廃酸処理が必要であり、アルカリ洗浄などの煩雑な工程を経なければならず、環境面にも大きな問題があった。さらに触媒を再利用することも非常に困難であった。

このような問題に対して、周期律表第IV族金属水酸化物もしくは水和酸化物を硫酸分含有溶液と接触させた後、350～800℃で焼成した硫酸根含有固体酸触媒が提案された（特公昭59-6181号公報）。この固体酸触媒は、100%硫酸（ハメットの酸度関数H₀は-11.93）より強い酸強度を示す。これらの固体酸触媒は、その強い酸強度故に様々な酸触媒反応に対し高い触媒性能を有し、しかも腐食性が低く、反応物質との分離が容易で廃酸処理も不要、触媒の再利用も可能といった長所を有しており、様々な工業的反応において、従来の酸触媒の代替が期待されている。

また、硫酸分を含有させたジルコニアゲルを焼成して得られた触媒に白金を含

有させた触媒が炭化水素の異性化反応に良好な活性を示すことも既に公知である（米国特許 3, 032, 599 号公報）。

また、上記の異性化を主な目的とする白金族金属と硫酸分を含有する金属酸化物触媒の製造方法として、硫酸分含有化合物による処理と白金族金属の担持の間の焼成を省いた製造法、硫酸分含有化合物による処理と白金族金属の担持の順序を変えた製造法、硫酸分含有化合物の種類を変えた製造法が特公平 5-29503 号公報、特公平 5-29504 号公報、特公平 5-29505 号公報及び特公平 5-29506 号公報に開示されている。

また、アルミニウムの水酸化物もしくは酸化物に硫酸分含有化合物を添加し、それを焼成して得られる固体酸触媒は、100%硫酸よりも強い酸強度を示すことが知られている（特開平 5-96171 号公報、荒田、Trends in Physical chemistry 2 巻、1 項（1991 年））。

特公平 6-29199 号公報には、Si、Ti、Zr、Sn から選ばれる少なくとも 1 種の IV 族金属の水酸化物もしくは酸化物及び／又はアルミニウムの水酸化物もしくは酸化物に、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt から選ばれる少なくとも 1 種の金属と硫酸根を含有させた異性化触媒が開示されている。そして、その実施例 6 に、共沈により得られた $Zr(OH)_4-Al(OH)_3$ の粉末に白金、硫酸を担持した触媒が開示されている。

発明の開示

これら固体酸触媒は、通常粉体であるが、工業的な化学反応に用いるためには、成形された触媒、例えば、1 mm 径程度の粒状に成形された触媒が必要となる。しかし、触媒としての必要な特性を満足し、成形された固体酸触媒を製造する方法は、報告されていない。

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、硫酸分含有固体酸触媒の成形物でありながら、十分に高い活性を有し、実用上十分な圧壊強度を有する固体酸触媒およびその製造方法を提供することにある。

本発明者らが、固体酸前駆体である水酸化ジルコニウムに、バインダーとして擬ペーマイトを添加し、さらに硫酸アンモニウムを添加して成形し、焼成したところ、予想以上の触媒活性を有する成形触媒が得られた。またこの触媒に塩化白金酸を担持して焼成したところ、予想に反して、得られた成形触媒は粉末の白金及び硫酸分含有ジルコニア触媒以上の炭化水素異性化活性を有することを見出した。さらに、これらの触媒に酸化ホウ素及び又は酸化リンを含有させた触媒も良好な活性を示すことを見出し本発明を完成させた。

さらに検討を進めた結果、擬ペーマイト型アルミナは、正方晶ジルコニアの安定化に作用していることを見出した。例えば非晶質の水酸化ジルコニウム或いは水和ジルコニアを600℃で焼成すると結晶化が進行するが、その結晶種はほとんどが単斜晶であった。しかしながらこの水酸化ジルコニウム或いは水和ジルコニアに擬ペーマイト粉を加えて混練した化合物を600℃で焼成したところ、ジルコニアの結晶化は進行するが、その結晶種は正方晶のみであって単斜晶は全く認められなかった。このように、擬ペーマイト型アルミナの添加は、正方晶ジルコニアの安定化に有効である。この効果の原因についてはまだ不明な点が多いが、一つには擬ペーマイト粉がジルコニアの結晶子間に存在することにより、ジルコニアの結晶成長を阻害していることが考えられる。

擬ペーマイト型アルミナ以外にもジルコニアの正方晶を安定化させる化合物は多く知られているが、これらは塩基性の化合物が多く、触媒性状、特に酸性質の面であまり好ましくない。また前述のように、アルミニウムの水酸化物或いは酸化物に硫酸分含有化合物を添加し、それを焼成して得られる固体酸触媒は、それ自体でも100%硫酸よりも強い酸強度を示す。しかも擬ペーマイト型アルミナは非常に優れた成形性を示すことから、ジルコニアと混合する化合物としてはアルミナが必須でありその中でも擬ペーマイトが最適である。このような擬ペーマイトの添加効果により、本発明の触媒は高い活性を有するようになったものと考えられる。

すなわち、本発明は、

(a) アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物、ジルコニウム水酸化物

および／または水和酸化物、並びに、硫酸分含有化合物を混練し、

(b) 成形し、

(c) 得られた成形物を正方晶構造のジルコニアが得られる温度で焼成する

(d) 固体酸触媒の製造方法である。

または、

(a) アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物、ジルコニウム水酸化物
および／または水和酸化物、並びに、硫酸分含有化合物を混練し、

(b) 成形し、

(c) 得られた成形物を正方晶構造のジルコニアが得られる温度で焼成し、

(d) 第8族、第9族、または、第10族金属成分を担持し、

(e) その後、300℃～700℃で焼成する

(f) 固体酸触媒の製造方法である。

特に、アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物として、ペーマイト構造を有するアルミニウム水和酸化物を用いることが好ましい。

本発明による固体酸触媒は、

(a) ジルコニア及び／又は含水ジルコニア、アルミナ及び／又は含水アルミナを担体として、これに担持された第8族、第9族、第10族から選ばれる1種以上の元素及び硫酸分を含む成形された触媒であって、

(b) ジルコニアの結晶は、ほとんどが正方晶であり、

(c) 比表面積が150 m²/g以上である

(d) 炭化水素の異性化に用いられる固体酸触媒である。

図面の簡単な説明

図1は、触媒A、B、C、J、K、L、M、Nについて、クロロベンゼンとパラクロベンゾイルクロリドのアシル化活性を示す図で、縦軸はアシル化体収率(%)、横軸は触媒中のジルコニアとアルミナの合計に占めるアルミナの割合(%)である。

発明の実施するための最良の形態

[アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物]

本発明に用いられるアルミニウム水酸化物および／または水和酸化物は、いろいろな製法により得られたものを用いることができる。アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物の代わりにアルミニウムの酸化物である α -アルミナや β -アルミナを用いると、比表面積や、触媒の圧壊強度が低下し、また、成形後の焼成において単斜晶ジルコニアが混入しやすくなり、触媒活性が低下する。

アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物は、触媒中のアルミナとジルコニアの合計重量におけるアルミナの重量は、5～90重量%、好ましくは5～50重量%、特に20～50重量%とすることがより好ましい。この範囲未満では、触媒の圧壊強度が低下し、また、ジルコニアが安定化しにくい。この範囲を超えると、相対的に触媒活性が低下する。

アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物は、通常粉体、好ましくは、平均粒径0.5～50 μ m、特には0.5～20 μ mの形状を用いることが、触媒の圧壊強度や比表面積の向上のために好ましい。アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物として、擬ペーマイトなどのペーマイト構造を有するアルミニウム水和酸化物を用いることが、触媒活性を向上できるので好ましい。

[ジルコニウム水酸化物および／または水和酸化物]

本発明で用いるジルコニウムの水酸化物もしくは水和酸化物はどのように製造しても構わないが、一般にはこれらの塩や有機金属化合物、例えばオキシ塩化物、アルコラート、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、オキシ硫酸塩等を中和もしくは加水分解することにより得ることができる。

X線、電子線の回折により明確な結晶構造を持たない無定形とすることで、触媒の圧壊強度が向上し、また、ジルコニアが安定化しやすい。ジルコニウムの水酸化物もしくは水和酸化物は、通常粉体、好ましくは、平均粒径0.5～50 μ m、特には0.5～20 μ mの形状を用いることが、触媒の圧壊強度や比表面積の向上のために好ましい。

さらに、これらの水酸化物及び／又は水和酸化物は、複合金属水酸化物及び／又は複合金属水和酸化物として用いることもできる。ジルコニウムの水酸化物及び／又は水和酸化物及び／又は塩には、他の金属の水酸化物及び／又は水和酸化物及び／又は塩を加えても構わない。他の金属としては、チタン、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ケイ素、錫、アルミニウム、ガリウムが好適に用いられる。これら他の金属の化合物は複合金属化合物でも構わない。しかし、ジルコニウムの水酸化物もしくは水和酸化物としては、実質的に金属成分としてジルコニウムのみを有するものが好ましく用いられる。

[硫酸分含有化合物]

本発明の硫酸分含有化合物としては、硫酸、硫酸アンモニウム、亜硫酸、亜硫酸アンモニウム、塩化チオニル等が挙げられるが、硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウムが製造装置の腐食性も低く好ましい。硫酸分含有化合物はそのままでも、又は水溶液のような溶液として用いても構わない。

本発明の製造時に配合する硫酸分含有化合物の重量は、焼成前のアルミニウム水酸化物および／または水和酸化物、無定形であるジルコニウム水酸化物および／または水和酸化物、並びに、硫酸分含有化合物の全重量の3～30重量%、特に、5～20重量%とすることが、触媒活性を向上できるので好ましい。

さらに硫酸分含有化合物は、固体の状態でも、液状でも、溶液の濃度に関しても特に限定はなく、この後行う混練に必要な溶液量などを考えて調製することができる。硫酸分含有化合物の添加量は、最終的に得られる固体酸触媒中に占める硫黄量が0.2～10重量%、特に0.5～10重量%となるように添加することが好ましい。混合法については特に限定されない。

[混練]

本発明での混練には、一般に触媒調製に用いられている混練機であればどのようなものを用いても構わないが、通常は原料に水を加え投入し、攪拌羽根で混合するような方法が好適に用いられるが、原料及び添加物の投入順序などに特に限定はない。混練の際には通常水を加えるが、加える液体としては、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等

の有機溶媒でも良い。混練時の温度や混練時間は、原料であるアルミニウム水酸化物および／または水和酸化物、ジルコニウム水酸化物および／または水和酸化物、並びに、硫酸分含有化合物の性質に大きく影響しない範囲であれば良く特に制限は無い。また、同様に本発明の触媒性状が維持される範囲内であれば、硝酸などの酸やアンモニアなどの塩基、有機化合物、バインダー、セラミックス繊維、界面活性剤、ゼオライト等を加えて混練しても構わない。しかし、本発明の触媒は混練時に特にこのような添加物を加えなくても十分な強度と高い触媒活性を有する。

また、第8族、第9族、第10族から選ばれる1種以上の金属化合物の担持は、前記製造法中の混練の際に混合して行うこともできる。この場合には混練し押し出し成形を行った後、600℃より高く800℃より低い温度で0.5～10時間焼成することにより、目的の固体酸触媒を調製できる。

〔成形〕

本発明の混練後の成形は、一般に触媒調製に用いられている成形方法を用いることができる。特に、ペレット状、ハニカム状等の任意の形状に効率よく成形できるので、スクリー式押出機等を用いた押し出し成形が好ましく用いられる。成形物のサイズには特に制限はないが、通常、その断面の長さが0.5mm以上の大きさに成形される。例えば円柱状のペレットであれば、通常直径0.5～10mm、長さ0.5～15mm程度のものを容易に得ることができる。焼成後の圧壊強度は混練による影響が大きいため、上記混練時の水分、混練時間、電力量などを予め決定しておくことが望ましい。

本発明では、硫酸分含有化合物の混合・混練と成形の間に濾過や乾燥等といった工程を含まないため、操作が簡便であり、工業上大きなメリットがある。また、成形された触媒が得られるため、従来の粉体触媒では難しかった固定床の反応にも適応することができる。

〔正方晶構造のジルコニア〕

本発明の触媒のジルコニアの結晶構造は、正方晶構造である。一部に単斜晶構造が存在してもよい。この構造は、X線回折により確認できる。具体的には、

Cu K α 線による、 $2\theta = 28.2^\circ$ と $2\theta = 30.2^\circ$ のX線回折ピーク面積比（以下S28.2/S30.2比と略記する。S28.2は $2\theta = 28.2^\circ$ における単斜晶ジルコニアのピークの面積、S30.2は $2\theta = 30.2^\circ$ における正方晶ジルコニアのピークの面積）が、1.0以下、好ましくは0.3以下、特に好ましくは0.05以下である。単斜晶構造がほとんど存在していない方が、高い触媒活性が得られる。

[混練・成形後の焼成]

焼成は、空気又は窒素等のガス雰囲気中において、正方晶構造の酸化ジルコニウムが得られる温度で焼成する。擬ペーマイト型アルミナを用いた場合、好ましい焼成温度は450～800℃、特に500～800℃、さらには600～800℃であり、また、好ましい焼成時間は0.5～10時間である。焼成温度が高すぎると、酸化ジルコニウムの結晶構造中の単斜晶の割合が増え、 $2\theta = 28.2^\circ$ と $2\theta = 30.2^\circ$ のピーク面積比が1を越えてしまう場合があり、触媒活性も低下するため好ましくない。また、焼成温度が低すぎると酸化ジルコニウムが結晶化せず、触媒活性も低下するため好ましくない。

[第8族、第9族、または、第10族金属成分]

本発明で用いられる第8族、第9族、第10族から選ばれる金属成分としては、特に白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル等が好適に用いられ、金属そのものよりも化合物の形態になっているものを用いる方が好ましい。これらの金属化合物は、無水物としても、水和物としても用いることができる。さらにこれらの金属化合物は1種でも、2種以上を混合したものでも良い。これら金属化合物の添加量は、最終的に得られる固体酸触媒中に占める第8族、第9族、第10族元素の合計量が、0.05～10重量%となるように添加することが好ましい。

担持する方法には特に制限はないが、スプレー、浸漬等による含浸法や、イオン交換法等が好適に用いられる。上記担持物は空気又は窒素などのガス雰囲気中において、300℃より高く700℃より低い温度で0.5～10時間焼成することが触媒の活性を高めるために好ましい。

〔他の成分の担持〕

他の担持成分として、ホウ素及び／又はリンを担持することで、炭化水素の異性化触媒として用いた場合、副反応である分解反応が抑制され、また、触媒寿命が延びる。添加されるホウ素及び／又はリンの形態は特に限定されないが、例えば、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸トリメチル、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、トリメチルリン酸、リンタングステン酸、リン酸ホウ素などの形態で担持することができる。ホウ素及び／又はリン含有化合物の添加量は、最終的に得られる固体酸触媒中にしめるホウ素とリンの合計元素重量が0.1～20重量%となるように添加することが好ましい。また、ホウ素及び／又はリン成分は、本発明のアルミニウム水酸化物および／または水和酸化物、ジルコニウム水酸化物および／または水和酸化物、並びに、硫酸分含有化合物の混練時に、ホウ素及び／又はリン含有化合物を加えて混練することもできる。

〔固体酸触媒〕

本発明による固体酸触媒は、異性化、アルキル化、アシル化、エステル化、エーテル化、アセタール化、水和、脱水、重合、分解、ニトロ化等様々な酸触媒反応用触媒として利用できるが、特には、炭化水素の異性化、アシル化などの転化反応に好ましく用いられる。この触媒の酸強度 H_0 （ハメットの酸度関数）は、 -11.93 より強く、比表面積は $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。高い触媒活性と圧壊強度を得るためには、比表面積が好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特には、 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

この触媒中に占めるジルコニアとアルミナの合計量は、触媒活性、成形物の強度の点等から70質量%以上、より好ましくは80質量%以上になるようにすることが好ましい。触媒の成形強度は直径 1.5 mm の円柱ペレットの側面圧壊強度として 3 kg 以上、特には、 5 kg 以上であることが実用上好ましい。

〔炭化水素化合物の異性化〕

本発明の触媒は、炭化水素化合物の異性化に好ましく用いられる。特に、炭化水素化合物として沸点範囲 $-20^\circ\text{C}\sim110^\circ\text{C}$ 程度の石油留分にある直鎖炭化水

素を、水素の存在下で分岐炭化水素に異性化する触媒に好ましく用いられる。この場合の異性化条件としては、反応温度：140～240℃、反応圧力：1～50 kgf/cm²、LHSV：0.2～10 hr⁻¹、水素／原料比：0.2～10 mol/molの範囲が好ましい。

実施例

以下、実施例により詳細に説明する。まず、評価方法を説明する。

[X線回折による結晶種比の算出方法]

X線回折チャートからジルコニアの正方晶と単斜晶のピーク分離を行い、 $2\theta = 28.2^\circ$ における単斜晶ジルコニアのピークの面積と、 $2\theta = 30.2^\circ$ における正方晶ジルコニアのピークの面積の比（ $S_{28.2}/S_{30.2}$ 比）を算出した。なお、 $S_{28.2}/S_{30.2}$ 比が0.02以下では、単斜晶ピークが不明瞭となり検出不能であった。

広角X線測定装置；理学電機（株）製 RAD-1C 横型ゴニオメーター

X線管球；封入管型Cu管球（出力30 kV-20 mA、波長1.5406 Å）

測定領域（ 2θ ）；3～90°

ステップ幅；0.02°

スキャンスピード；4°/min

スリット幅；ダイバージェントスリット（DS）= 1°

スキヤタリングスリット（SS）= 1°

レシーピングスリット（RS）= 0.3 mm

スムージング条件；Savitzky, Golay の15点の重み付き平滑化法

ピーク分離使用領域（ 2θ ）；26.5～32.5°

分離対象ピーク数；4本（単斜晶2本、正方晶1本、非晶質1本）

結晶種比算出使用ピーク；

単斜晶； $2\theta = 28.2^\circ$ （ $d = 3.163$ 、 $hkl = 111$ ）

正方晶； $2\theta = 30.2^\circ$ （ $d = 2.960$ 、 $hkl = 111$ ）

〔平均側面圧壊強度の測定方法〕

富山産業（株）製 TH-203CP 錠剤破壊強度測定器を用い、直径 1.6 mm の円柱状に押出成形し、乾燥、焼成したサンプルを用いて側面圧壊強度を測定した。測定プローブは、先端が直径 4.5 mm の円形状のものを使用した。測定サンプルを、円柱サンプルの側面中央に当てて測定する操作を 20 回繰り返し、その平均値を算出した。

〔比表面積の測定方法〕

Micrometrics 社 ASAP 2400 型測定器を用い、窒素吸着による BET 比表面積を測定した。

〔平均粒径の測定方法〕

日機装（株）MICROTRAC 粒度分析計を用い、湿式測定法で測定した。これは、流れる粉体群にレーザ光を照射し、その前方散乱光により粒度分析を行うものである。

（実施例 1）

触媒 A の調製

市販のオキシ塩化ジルコニウム 1 kg を蒸留水 20 L に溶解し、この溶液を室温で攪拌しながら 28 wt % アンモニア水を pH が 8 になるまで加えて沈殿を生成させた。生成した水和ジルコニアを濾別し、蒸留水で洗浄した後乾燥して、平均粒径 1.2 μ m の乾燥水和ジルコニアを得た。この乾燥水和ジルコニア粉 300 g に市販の平均粒径 10 μ m の水和アルミナ（擬ペーマイト）粉 300 g を加え、さらに硫酸アンモニウム 115 g を加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら 2 時間混練を行った。得られた混練物を直径 1.6 mm の円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後 650 °C で 3 時間焼成して硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒 A）を得た。この触媒の比表面積は 240 m²/g であり、触媒中に占めるジルコニアとアルミナの合計量は 84.3 %、ジルコニアとアルミナの合計の中でのアルミナの割合は 42.3 %、触媒中のジルコニアの結晶種は正方晶であり、単斜晶は全く認められなかった。また、触媒は平均直径 1.27 mm、平均長さ約 3 mm の円柱状であり、その平均圧壊強度は 5.1 kg であった。

(実施例 2)

触媒 B の調製

実施例 1 と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉 450 g に市販の水和アルミナ（擬ペーマイト）粉 150 g を加え、さらに硫酸アンモニウム 115 g を加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら 2 時間混練を行った。得られた混練物を直径 1.6 mm の円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後 650 °C で 3 時間焼成して硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒 B）を得た。この触媒の比表面積は $205 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、触媒中に占めるジルコニアとアルミナの合計量は 87.6 %、ジルコニアとアルミナの合計の中でのアルミナの割合は 22.9 %、触媒中のジルコニアの結晶種は正方晶であり、単斜晶は全く認められなかった。また、触媒は平均直径 1.35 mm、平均長さ約 3 mm の円柱状であり、その平均圧壊強度は 3.3 kg であった。

(実施例 3)

触媒 C の調製

実施例 1 と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉 60 g に市販の水和アルミナ（擬ペーマイト）粉 540 g を加え、さらに硫酸アンモニウム 115 g を加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら 2 時間混練を行った。得られた混練物を直径 1.6 mm の円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後 650 °C で 3 時間焼成して硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒 C）を得た。この触媒の比表面積は $280 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、触媒中に占めるジルコニアとアルミナの合計量は 85.4 %、ジルコニアとアルミナの合計の中でのアルミナの割合は 87.6 %、触媒中のジルコニアの結晶種は正方晶であり、単斜晶は全く認められなかった。また、触媒は平均直径 1.24 mm、平均長さ約 3 mm の円柱状であり、その平均圧壊強度は 9.5 kg であった。

(実施例 4)

触媒 D の調製

実施例 1 で調製した触媒 A 100 g に、塩化白金酸の水溶液を、触媒中の白金量が 0.5 % になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、500 °C で 3 時間

焼成して白金含有硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒 D）を得た。この触媒の比表面積は $230 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、触媒中のジルコニアの結晶種は正方晶で、単斜晶は全く認められなかった。また、触媒は平均直径 1.27 mm 、平均長さ約 3 mm の円柱状であり、その平均圧壊強度は 4.5 kg であった。

（実施例 5）

触媒 E の調製

実施例 2 で調製した触媒 B 100 g に、塩化白金酸の水溶液を、触媒中の白金量が 0.5% になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、 500°C で 3 時間焼成して白金含有硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒 E）を得た。この触媒の比表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、触媒中のジルコニアの結晶種は正方晶で、単斜晶は全く認められなかった。また、触媒は平均直径 1.35 mm 、平均長さ約 3 mm の円柱状であり、その平均圧壊強度は 3.1 kg であった。

（実施例 6）

触媒 F の調製

実施例 1 と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉 300 g に市販の水和アルミナ（擬ペーマイト）粉 300 g を加え、さらに硫酸アンモニウム 120 g とホウ酸 117 g を加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら 2 時間混練を行った。得られた混練物を直径 1.6 mm の円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後 700°C で 1 時間焼成して硫酸ジルコニアアルミナボリア触媒を得た。この触媒 100 g に、塩化白金酸の水溶液を、触媒中の白金量が 0.5% になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、 540°C で 1 時間焼成して白金含有硫酸ジルコニアアルミナボリア触媒（触媒 F）を得た。この触媒中に占めるホウ素の割合は 3.3% 、ジルコニアとアルミナの合計の中でのアルミナの割合は 43.0% 、触媒中のジルコニアの結晶種は正方晶であり、単斜晶は全く認められなかった。また、触媒の形状は円柱状であり、その平均圧壊強度は 5.4 kg であった。

(実施例 7)

触媒 G の調製

M E L 社製水酸化ジルコニウム X Z O 6 3 1 / 0 1 を乾燥させ、平均粒径 1.2 μ m の乾燥水和ジルコニアを得た。この乾燥水和ジルコニア粉 3 0 0 g に水和アルミナ（擬ペーマイト）粉 3 0 0 g を加え、さらに硫酸アンモニウム 1 1 5 g を加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら 2 時間混練を行った。得られた混練物を直径 1.6 m m の円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後 6 5 0 $^{\circ}$ C で 2 時間焼成して硫酸ジルコニアアルミナ触媒を得た。この触媒 1 0 0 g に塩化白金酸の水溶液を、触媒中の白金量が 0.5 % になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、5 5 0 $^{\circ}$ C で 2 時間焼成して白金含有硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒 G）を得た。

(実施例 8)

触媒 H の調製

実施例 7 と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉 3 0 0 g に水和アルミナ（擬ペーマイト）粉 3 0 0 g を加え、さらに硫酸アンモニウム 5 0 g を加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら 2 時間混練を行った。得られた混練物を直径 1.6 m m の円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後 6 5 0 $^{\circ}$ C で 2 時間焼成して硫酸ジルコニアアルミナ触媒を得た。この触媒 1 0 0 g に塩化白金酸の水溶液を、触媒中の白金量が 0.5 % になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、5 5 0 $^{\circ}$ C で 2 時間焼成して白金含有硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒 H）を得た。

(実施例 9)

触媒 I の調製

実施例 7 と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉 4 8 0 g に水和アルミナ（擬ペーマイト）粉 1 2 0 g を加え、さらに硫酸アンモニウム 1 1 5 g を加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら 2 時間混練を行った。得られた混練物を直径 1.6 m m の円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後 6 5 0 $^{\circ}$ C で 2 時間焼成して硫酸ジルコニアアルミナ触媒を得た。この触媒 1 0 0 g に塩化白金

酸の水溶液を、触媒中の白金量が0.5%になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、550℃で2時間焼成して白金含有硫酸ジルコニアアルミナ触媒（触媒I）を得た。

（比較例1）

触媒Jの調製

実施例1と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉1kgに、0.5mol/l硫酸水溶液を10l加えて接触させた後過剰硫酸を濾過により除去し、乾燥後、600℃で3時間焼成し、硫酸ジルコニア触媒（触媒J）を得た。この触媒の比表面積は110m²/gであり、触媒中のジルコニアの結晶種はわずかに単斜晶を含む正方晶であり、S28.2/S30.2比は0.07であった。

（比較例2）

触媒Kの調製

市販の水和アルミナ（擬ペーマイト）粉600gに硫酸アンモニウム115gを加え、攪拌羽根のついた混練機で水を加えながら2時間混練を行った。得られた混練物を直径1.6mmの円形の穴の開いた押出機より押し出し、乾燥後650℃で3時間焼成して硫酸アルミナ触媒（触媒K）を得た。この触媒の比表面積は290m²/gであった。また、触媒は平均直径1.24mm、平均長さ約3mmの円柱状であり、その平均側面圧壊強度は10.7kgであった。

（比較例3）

触媒Lの調製

触媒J（比較例1）と触媒K（比較例2）を、ジルコニアとアルミナの合計の中でのアルミナの割合が42.3%となるように粉碎混合して、触媒Lを調製した。

（比較例4）

触媒Mの調製

触媒J（比較例1）と触媒K（比較例2）を、ジルコニアとアルミナの合計の中でのアルミナの割合が22.9%となるように粉碎混合して、触媒Mを調製した。

(比較例 5)

触媒 N の調製

触媒 J (比較例 1) と触媒 K (比較例 2) を、ジルコニアとアルミナの合計の中でのアルミナの割合が 87.6% となるように粉碎混合して、触媒 N を調製した。

(比較例 6)

触媒 O の調製

実施例 1 と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉 1 kg に、0.5 mol/l 硫酸水溶液を 10 l 加えて接触させた後過剰硫酸を濾過により除去し、乾燥後、650℃で3時間焼成し、硫酸ジルコニア触媒を得た。この触媒 100 g に塩化白金酸の水溶液を、触媒中の白金量が 0.5% になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、500℃で3時間焼成して白金含有硫酸ジルコニア触媒 (触媒 O) を得た。この触媒の比表面積は 100 m²/g であり、触媒中のジルコニアの結晶種はわずかに単斜晶を含む正方晶であり、S28.2/S30.2 比は 0.07 であった。

(比較例 7)

触媒 P の調製

触媒 K (比較例 2) 100 g に塩化白金酸の水溶液を、触媒中の白金量が 0.5% になるようにスプレー担持した。これを乾燥後、500℃で3時間焼成して白金含有硫酸アルミナ触媒 (触媒 P) を得た。この触媒の比表面積は 275 m²/g であった。また、触媒は平均直径 1.24 mm の円柱状であり、その平均側面圧壊強度は 9.5 kg であった。

(比較例 8)

触媒 Q の調製

実施例 7 と同様の方法で調製した乾燥水和ジルコニア粉 50 g に、白金 0.25 g を含有する塩化白金酸水溶液 125 ml を添加した。これを乾燥後、0.5 mol/l 硫酸水溶液 125 ml を添加し、乾燥後、650℃で2時間焼成して白金含有硫酸ジルコニア触媒 (触媒 Q) を得た。

〔アシル化反応例〕

実施例及び比較例で得られた触媒（少容量のバッチ反応により活性を評価した。攪拌効率を向上させるため粒状のものは乳鉢で粉碎し、32メッシュ以下に篩い分けて使用）2.0g、クロロベンゼン22.5g、p-クロロベンゾイルクロリド3.5gを50mlの冷却管及び攪拌子付きのフラスコに入れ、オイルバスにて135℃に加熱、反応させた。3時間反応後の反応液をガスクロマトグラフにより分析した。アシル化体であるジクロロベンゾフェノンの収率の関係を以下に示す。また、触媒中のジルコニアとアルミナの合計中のアルミナの割合とアシル化体収率の関係を図1に示す。

触媒	アシル化体収率（％）
A（実施例）	25
B（実施例）	27
C（実施例）	13
J（比較例）	22
K（比較例）	7
L（比較例）	16
M（比較例）	19
N（比較例）	9

本発明の触媒は、ジルコニアとアルミナを組み合わせることにより、硫酸分含有固体酸触媒（触媒J）を硫酸分含有アルミナ触媒（触媒K）と混合粉碎した触媒と比較すると、後者はアルミナによる希釈効果のみが現れるが、本発明の触媒では活性が大きく向上していることがわかる。なお、大容量の反応、特に流通反応においては、0.5mm以上の触媒の利用が好ましい。

〔異性化反応例（1）〕

16～24meshの粒に成形した白金含有触媒4ccを、長さ50cm、内径1cmの固定床流通式反応器中でn-ヘキサンの異性化反応を行った。

異性化反応の反応条件は次の通りである。

反応温度：200℃、反応圧力（ゲージ圧）：10 kgf/cm²

LHSV = 1.5 hr⁻¹、H₂/Oil : 5 (mol/mol)

通油開始1.5時間後の反応管出口組成をガスクロマトグラフィーにより分析した結果を以下に示す。

n-ヘキサン転化率

触媒D（実施例）：85%

触媒G（実施例）：86%

触媒H（実施例）：84%

触媒I（実施例）：87%

触媒P（比較例）：76%

n-ヘキサン転化率 = [1 - (生成油中に占めるn-ヘキサンの質量% / 原料油中に占めるn-ヘキサンの質量%)] × 100 (%)

本発明の触媒は、ジルコニアとアルミナを組み合わせることにより、驚くべきことに粉末の白金及び硫酸分含有ジルコニア固体酸触媒（触媒Q）以上、n-ヘキサンの前期条件下でのn-ヘキサンの異性化反応において、n-ヘキサン転化率80%以上の活性を示す。

[異性化反応例（2）]

16～24 meshの粒に成形した白金含有触媒4ccを、長さ50cm、内径1cmの固定床流通式反応器中でパラフィン混合溶液（n-ヘキサン70重量%、n-ヘプタン15重量%、シクロヘキサン15重量%）の異性化反応を行った。

異性化反応の反応条件は次の通りである。

反応温度：220℃、反応圧力（ゲージ圧）：4.8 kgf/cm²

LHSV = 5.0 hr⁻¹、H₂/Oil : 5 (mol/mol)

通油開始1.5時間後の反応管出口組成をガスクロマトグラフィーにより分析

した結果を以下に示す。

n-ヘキサン転化率

触媒 D (実施例) : 54 %

触媒 F (実施例) : 55 %

$$\text{n-ヘキサン転化率} = [1 - (\text{生成油中に占める n-ヘキサンの質量\%} / \text{原料油中に占める n-ヘキサンの質量\%})] \times 100 (\%)$$

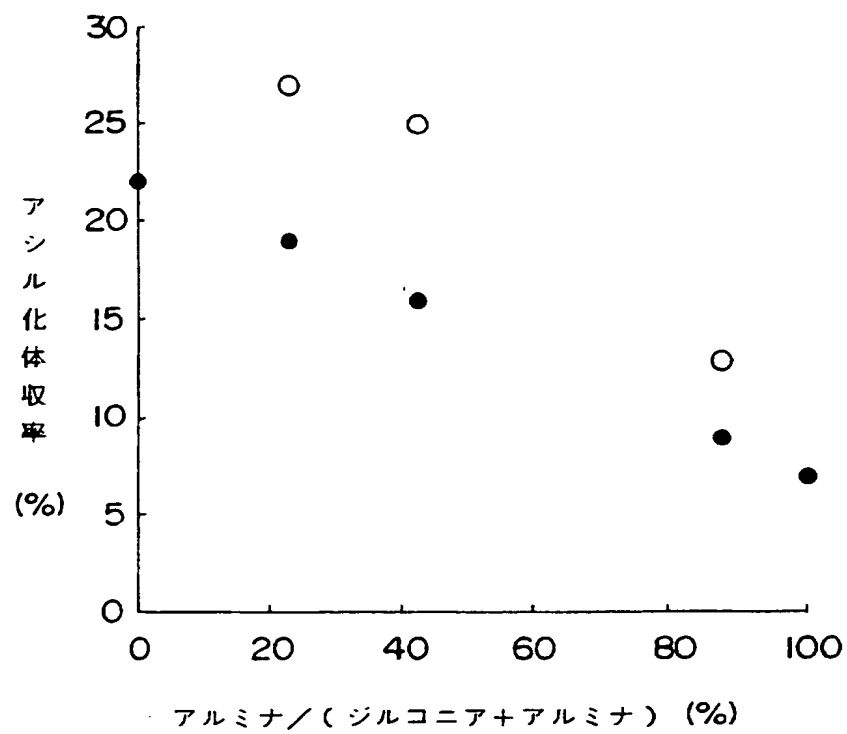
産業上の利用性

本発明の触媒は、様々な酸触媒反応用の成形固体酸触媒として高い触媒活性を有するばかりでなく、成形触媒の機械的強度も強い。また、成形品のため、反応物質との分離が容易で触媒の再利用も可能といった格別の効果を奏するものである。また、工業的に適応が容易な混練法による製造であるため、工業上の利用価値が高い

請求の範囲

1. (a) アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物、ジルコニウム水酸化物および／または水和酸化物、並びに、硫酸分含有化合物を混練し、
(b) 成形し、
(c) 得られた成形物を正方晶構造のジルコニアが得られる温度で焼成する
(d) 固体酸触媒の製造方法。
2. (a) アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物、ジルコニウム水酸化物および／または水和酸化物、並びに、硫酸分含有化合物を混練し、
(b) 成形し、
(c) 得られた成形物を正方晶構造のジルコニアが得られる温度で焼成し、
(d) 第8族、第9族、または、第10族金属成分を担持し、
(e) その後、300℃～700℃で焼成する
(f) 固体酸触媒の製造方法。
3. アルミニウム水酸化物および／または水和酸化物として、ペーマイト構造を有するアルミニウム水和酸化物を用いる請求項1または2記載の固体酸触媒の製造方法。
4. (a) 正方晶構造のジルコニア及び／又は含水ジルコニアからなる部分と、
アルミナ及び／又は含水アルミナからなる部分で構成され成形された担体と
(b) この担体に担持された硫酸分と第8族、第9族、または、第10族金属成分を含み、
(c) 比表面積が150 m²/g 以上であり
(d) 炭化水素の異性化に用いられる固体酸触媒。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ B01J27/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ B01J27/053

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 9-87222, A (Cosmo Research Institute), March 31, 1997 (31. 03. 97), Page 3, column 3, line 25 to column 4, line 15;	1, 3
PA	Example (Family: none)	2, 4
X	JP, 7-171397, A (Nippon Oil Co., Ltd.), July 11, 1995 (11. 07. 95), Claims; page 2, column 2, line 43 to page 4, column 6, line 33; Example (Family: none)	4
A		1 - 3
A	JP, 5-168924, A (Tonen Corp.), July 2, 1993 (02. 07. 93), Claims; Example (Family: none)	1 - 4
A	JP, 5-29503, B (Research Association for Utilization of Light Oil), April 30, 1993 (30. 04. 93), Claims; Example & EP, 174836, A & US, 5036035, A	1 - 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 3, 1997 (03. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

December 16, 1997 (16. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03092

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-4133, B (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), January 19, 1994 (19. 01. 94), Example (Family: none)	1 - 4
A	JP, 6-8174, B (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), February 2, 1994 (02. 02. 94), Page 2, column 3, lines 11 to 17 (Family: none)	3
A	JP, 60-27646, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), February 12, 1985 (12. 02. 85), Claims; Example (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 01 J 27/053

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 01 J 27/053

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1997

日本国登録実用新案公報 1994-1997

日本国実用新案掲載公報 1996-1997

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P, 9-87222, A (株式会社コスモ総合研究所) 31. 3月. 1997 (31. 03. 97), 第3頁第3欄第25行-第4欄第15行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3
PA		2, 4
X	J P, 7-171397, A (日本石油株式会社) 11. 7月. 1995 (11. 07. 95), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第43行-第4頁第6欄第3 3行, 実施例 (ファミリーなし)	4
A		1-3
A	J P, 5-168924, A (東燃株式会社) 2. 7月. 1993 (02. 07. 93), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 97

国際調査報告の発送日

16.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 孝

印

4 D 9538

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-29503, B (軽質留分新用途開発技術研究組合) 30. 4月, 1993 (30. 04. 93), 特許請求の範囲, 実施例 & E P, 174836, A & U S, 5036035, A	1-4
A	J P, 6-4133, B (株式会社豊田中央研究所) 19. 1月, 1994 (19. 01. 94), 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 6-8174, B (住友金属鉱山株式会社) 2. 2月, 1994 (02. 02. 94), 第2頁第3欄第11行-第17行 (ファミリーなし)	3
A	J P, 60-27646, A (三菱重工業株式会社) 12. 2月, 1985 (12. 02. 85), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	3